

BC

D7



(2000円) 特許権 (A)
(特許権と登録商標の規定による特許出願)

昭和47年3月6日

特許庁長官 聞

発明の名称

新規な界面活性剤

特許請求の範囲に記載された発明の数

発明者

金 所 神奈川県横浜市港北区東京が原177-6

氏名 菊谷 順大

(既往1名)

特許出願人

郵便番号 100

金 所 東京都千代田区大手町一丁目4番1号

名 称 (103) 新規な界面活性剤

代表者

47-022328

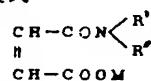
明細書

発明の名称

新規な界面活性剤

特許請求の範囲

(1) 一般式



(式中 R' は水素または炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、アルケニル基を示し、R'' は炭素数 2 ～ 20 のアルキル基、アルケニル基を示す。
M は水素 (イオン)、アルカリ金属 (イオン)、アルカリ土類金属 (イオン)、アンモニウム (イオン)、脂肪族または脂環族有機アミン (第 4 級有機アンモニウムイオンを含む) を示す。) で表わされる N- 置換マレアミン酸導体からなる界面活性剤。

(2) 上記(1)の一般式で表わされる N- 置換マレアミン酸導体を含有してなる洗剤組成物、殺菌洗浄剤組成物、化粧品用組成物、漂白

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪ 特開昭 48 90982

⑬ 公開日 昭48. (1973) 11. 27

⑭ 特願昭 47-22328

⑮ 出願日 昭47. (1972) 3. 6

審査請求 未請求 (全5頁)

序内整理番号 ⑯ 日本分類

6703 4A	13(9)D13
6703 4A	13(9)D2
6703 4A	13(9)D4
6375 46	19 F2
6617 44	31 A0
6563 44	31 D1
6560 47	48 B01

用組成物。

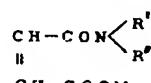
3. 発明の詳細な説明

本発明は N- 置換マレアミン酸を有効成分として配合することを特徴とする組成物に関するものである。

更に詳しくは、無水マレイン酸と一般式

$$\text{R}' \begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{R}'' \end{array}$$

 のアルキル基、アルケニル基を示し、R'' は炭素数 2 ～ 20 のアルキル基、アルケニル基を示す) で表わされる第 1 級もしくは第 2 級脂肪族アミンを反応させて一般式



(式中 R', R'' は上記と同様の意義を有す。M は水素 (イオン)、アルカリ金属 (イオン)、アルカリ土類金属 (イオン)、アンモニウム (イオン)、脂肪族または脂環族有機アミン (第 4 級有機アンモニウムイオンを含む) を示す。) で示される N- 置換マレアミン酸の界面活性剤

としての使用方法に関するものである。

本発明の化合物の中で公知のものとしては、例えば、N-オクチル、N-ノニル、N-デシル、N-ドデシル、N-トリデシル、N-テトラデシル、N-ペンタデシル、N-ヘキサデシル、N-ヘプタデシル、N-オクタデシル、N-tetradecyl、N-[2-(ジエチルアミノ)エチル]-N-ドデシル、N-メチル-N-オクタデシル、N-ドデシル-N-(ドデシルアミノメチル)、などであるが、何れも、その化合物自身がすぐれた界面活性能を有することは知られておらず、またそれらの化合物のあるものが界面活性剤の中間原料として使われているにも拘らず、それらの化合物が界面活性能を有するかどうかの検討すら行なわれないで今日に至つている。

N-アルキルマレアミン酸の合成方法としては、無水マレイン酸とN-アルキルアミンを反応させて当つて、冰酢酸、エーテルあるいは芳香族炭化水素を溶媒として使用する方法が知ら

ルエン、キシレン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、イソブロピルベンゼン、アミルベンゼン、タール系混合溶剤、石油系混合溶剤、芳香族ナフサ、コールタールナフサなどの芳香族炭化水素含有溶媒が適当である。

本発明に使用される長鎖アルキルアミン酸は長鎖脂肪族炭化水素基として炭素数8から20までの長鎖のアルキル、アルケニル基を少くとも1つ持つ第1級及び第2級アミン（他の1つの置換基は炭素数1～3のアルキル、アルケニル基でよい。）またはその誘導体などが使用される。これらのうち代表的なものを例示すると、オクタルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ラクリルアミン、トリデシルアミン、ミリスチルアミン、ペンタデシルアミン、バルミチルアミン、ヘプタデシルアミン、ステアリルアミン、オレイルアミン、N-エチル-N-ラクリルアミン、N-エチル-N-バルミチルアミン、N-メチル-N-ラクリルアミン、N-メチル-N-バルミチルア

れている。本発明者等はこれらの溶媒について取扱い易く、しかも安価な工業化溶媒について検討した結果、芳香族炭化水素系溶媒中で室温までは加温して反応を実施した場合に、反応原料が溶解し、生成物のみが沈殿として析出してくれる、反応後直ちに反応液中の沈殿物を沪過するだけで非常に高純度の目的物を高収率に得ることができた。

本発明に於けるN-アルキルマレアミン酸の合成法を具体的に説明すると、無水マレイン酸と前述のアミン類とを芳香族炭化水素中で室温または加温して反応せしめ、反応後冷却して析出した沈殿を沪取する。この沈殿（生成物）を乾燥すれば純度の高いN-アルキルマレアミン酸を得るが、芳香族炭化水素が残るので通常は乾燥前に少量のアルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類、セロソルブ類（アルコールエーテル類）などで沈殿を洗浄したのち乾燥すると遊離酸が得られる。

使用する適当な溶媒としては、ベンゼン、ト

ミン、N-(ヨーあるいは1-)プロピル-N-ラクリルアミン、N-(ヨー、1-, sec-あるいはtert-)アブナル-N-ラクリルアミンなどがあげられる。

反応温度は、あまり高温で反応させると生成物が着色があるので100℃以下で反応させるのが適当である。

反応生成物を適当な溶媒（例えば、水またはアルコール）中に溶解もしくは懸濁させて、これにアルカリ金属の水酸化物（例えば、NaOH、KOH、LiOHなど）、アルカリアルコートのアルコール溶液、アルカリ金属の水酸化物の水溶液、アンモニア水、脂肪族、脂環族のアミン類（单級または多元のアルコール溶液）〔公知の有機酸アミン塩を作るのに用いられている如何なる第1～第3級アミン類及び第4級アンモニウム塩類でも使用可能であるが、その中代表的なものをあげると、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノ（またはジまたはトリ）-ヨーヒドロキシプロ

ビルアミン（各種異性体）、モノ（またはジまたはトリ） α -ヒドロキシブチルアミン（各種異性体）、モノ（またはジまたはトリ）エチルアミン、モノ（またはジまたはトリ）プロピルアミン（各種異性体）、モノ（またはジまたはトリ）ブチルアミン（各種異性体）、モノ（またはジまたはトリ）ヘキシルアミン（各種異性体）、モノ（またはジまたはトリ）シクロヘキシルアミン、モノ（またはジまたはトリ）オクチルアミン（各種異性体）、モノ（またはジまたはトリ）ラウリルアミン、モノ（またはジまたはトリ）アリルアミン、エタノールアミン、モノ（またはジ）メチルアミノエタノール、モノ（またはジ）メチルアミノシクロヘキシルアミン、モノ（またはジ）メチルアミノヘキサデカン、モノ（またはジ）エチルアミノエタノール、モノ（またはジ）エチルアミノプロパン（各種異性体）、モノ（またはジ）エタノールアミノブタン（各種異性体）、モノ（またはジ）（ヨークロルエチ

ル）アミノメタン、モノ（またはジ）（ヨークロルエチル）アミノエタン、モノ（ヨークロルエチル）ジメチルアミン、モノ（ヨークロルエチル）ジエチルアミン、メチルモノ（またはジ）ブチルプロピルアミン（各種異性体）、モノ（またはジ）ブチルアミノエタノール、モノ（またはジ）ブチルアミノプロパン（各種異性体）、モノ（またはジ）（ヨークロルエチル）アミン、ノークロル-N、N-ジメチルアミノエタン、トリメチロールアミノメタン、トリメチルアミノヒドロキシド、トリメチルセチルアミノニウムヒドロキシド、テトラメチルアミノニウムヒドロキシド、テトラエチルアミノニウムヒドロキシド、テトラブチルアミノニウムヒドロキシドなどを加えて中和すると塩の形として得ができる。また遊離酸の形で保存して置き、化粧料、歯磨、洗浄剤などを製造するときに適当な中和剤を加えて目的を達することができる。

本発明者等は、脂肪酸系の界面活性剤について種々検討した結果、おどろくべきことに本願発明化合物であるN-置換マレアミン酸は界面活性剤として第1表に示すように市販の合成洗剤に比してより優れた界面活性能を有することがわかり、さらにその中のある種の化合物は第2表に示すように優れた抗菌作用を有していることを発見し、本発明に至つた。即ち、本界面活性剤は起泡力、洗浄力、浸透力、分散力に優れ、更にバクテルス・ヌブチルス（大腸菌）、スタフィロコッカス・アウレウス（化膿性病原菌）に対し、優れた抗菌作用を示すので界面活性剤として各種の用途に使用できる。例えば、発泡剤、分散剤、繊維処理剤、合成洗剤、均洗剤更には化粧品、殺菌洗浄剤、練薬、農薬、医薬品への添加物として利用できる。

特に抗菌性、洗浄力の優れることから合成洗剤、殺菌洗浄剤、化粧品配合剤、練薬用添加剤として有効である。通常これらの目的とするとところは汚物の洗浄、有害微生物の繁殖抑

N-置換マレアミン酸の界面活性性
能 / 試験

R	R'	R''	表面張力 dyn/cm 20°C (0.4g)	起泡力 ■ 20°C (0.4g)	浸透力 ■ 40°C (0.4g)		分散力 ■ (0.4g)
					40°C (0.4g)	40°C (0.4g)	
H	ラクリル	Na	3.60	1.32	—	—	4.50
H	ラクリル	モノエタノールアミン	3.50	1.46	—	—	4.33
H	ラクリル	ジブチルアミノニウム	3.28	1.30	—	—	4.97
CH ₃	ラクリル	Na	3.20	1.40	—	—	4.23
H	ラクリル	トリエタノールアミン	3.40	1.30	—	—	4.43
CH ₃	バニラミル	Na	3.35	1.35	—	—	4.40
H	ステアリル	K	3.25	1.40	—	—	4.10
D-C ₆ H ₅	ラクリル	Na	3.60	1.38	—	—	4.60
N-タウロイル-β-アラニン	Na		3.60	1.33	—	—	4.77
ドクサルベンゼンスルホン酸	Na		3.69	1.25	—	—	3.64

()内の数字は試料の濃度を示す。

第2表 N-置換マレアミン酸の抗菌性試験結果

$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOM} \end{array} $		スルホコカス・アカウス		パルス・アブチル	
		MIC	μg/ml	MIC	μg/ml
R	H	タウリル	Na	5.2	5.2
R'	H	タウリルモノエタノール		2.4	2.4
M	CH ₃	タウリルアンモニウム		2.4	2.4
	H	タウリルジカルアンモニウム		2.4	2.4
	CH ₃	タウリルトリエタノール		2.4	2.4
	CH ₃	ベルミチルアンモニウム		5.2	5.2
	H	ベルミチル	Na	5.2	5.2
	H	スアリル	K	2.4	2.4
	n-C ₁₂ H ₂₅	タウリル	K	10.4	10.4

MIC：菌の生育を阻止する最小濃度
試験方法：鰐天堀試験

する。この沈殿をアセトン 400 ml で二度洗浄した後、真空乾燥して目的物の N-ラウリルマレアミン酸 2.5 g を得た。収率 77%。

以下に本界面活性剤を使用して食器用洗剤を合成した例を示す。実験に食器を洗つた場合、市販品に比較して何等劣つていなかつた。

N-ラウリルマレアミン酸	2.0 g
モノエタノールアミン	6.1 g
香料	0.5 g
無水硫酸ソーダ	2.0 g
水	52.0 g

実施例 2

無水マレイン酸 2.0 g と N-メチルラウリルアミン 1.0 g をトルエン 500 ml に加え、80°C で 1 時間反応させる。10°C で 2 時間静置後、析出した沈殿を汎取する。この沈殿をアセトン 200 ml で二度洗浄した後、真空乾燥して N-メチル-N-ラウリルマレアミン酸 1.8 g を得た。(収率 74%)

本界面活性剤を使用して電気洗濯用合成洗剤

特開昭62-30982(4)
剤、細菌の除去、殺菌並びに衛生保持を目的としている。しかし、この他に要望される性質としては、低毒、低刺激性、他の配合物との親和性、並びに、配合効果無低下あるいは漏水処理時に於ける易分解性などがあげられる。

本願発明化合物はこれらの要望を充分満足させるものである。本界面活性剤は単独で使用することも可能であるが、他の界面活性剤あるいは無機物ビルダーあるいは有機物のビルダーを添加して使用することもできる。また本願発明化合物は活性汚泥中あるいは土壤中の微生物群によつて分解されるので公害問題の発生を少くし得る。

以下に本発明の態様を示すが、本発明はこれらによつて限定されるものではない。

実施例 1

無水マレイン酸 2.0 g とラウリルアミン 2.0 g をベンゼン 500 ml に加え、還流下 10°C で 1 時間反応させる。

10°C で 2 時間冷却後、析出した沈殿を汎取

を製造した例を以下に示す。本剤と市販の合成洗剤とを用いて洗濯試験を実施した結果、本文中にも示した如く、すぐれた洗浄効果を示した。

N-メチル-N-ラウリルマレアミン酸	2.0 g
NaOH	0.4 g
Na ₂ SO ₄	3.0 g
水	92.6 g

実施例 2

無水マレイン酸 2.0 g とバルミチルアミン 1.3 g をキシレン混合物 500 ml に加え、90°C で 1 時間反応させる。10°C で 2 時間静置した後、析出した沈殿を汎取する。この沈殿をアセトン 200 ml で二度洗浄した後、真空乾燥して N-バルミチルマレアミン酸 1.8 g を得た。この界面活性剤を使用してバニシングクリームを作成した例を以下に示す。すぐれた乳化分散状態を示した。

N-バルミチルマレアミン酸	3.20 g
トリエタノールアミン	1.50 g
グリセリン	1.00 g

特開昭48-50082(5)

香 料	1.0 g
ステアリン酸	2.0 g
水	37.0 g

実施例 4

無水マレイン酸 2.0 g と N-メチル-N-ペルミチルアミン / 4.0 g をエチルベンゼン 4.0 mL に加え、70℃ で 2 時間反応させる。10℃ で 2 時間静置した後、析出した沈殿を濾取する。この沈殿をアセトン 4.0 mL で二度洗浄した後、真空乾燥して N-メチル-N-ペルミチルマレアミン酸 / 5.9 g を得た。

本界面活性剤を使用して液状シャンプーを作成した例を以下に示す。無刺激ですぐれた頭髪洗浄効果を示した。

N-メチル-N-ペルミチルマレアミン酸	2.0 g
モノエタノールアミン	1.5 g
無水硫酸ソーダー	1.0 g
ラノリンポリオキシエチレンジリコール	0.1 g
香 料	0.5 g
水	83.9 g

実施例 5

無水マレイン酸 2.0 g とステアリルアミン / 4.0 g をイソプロピルベンゼン 4.0 mL に加え、70℃ で 2 時間反応させる。10℃ で 2 時間静置後、実施例 4 と同様の操作により N-ステアリルマレアミン酸 / 6.0 g を得た。

本界面活性剤を使用して歯磨剤を作成した例を以下に示す。無刺激で泡立ちよく歯を洗浄することができた。

リン酸水素カルシウム二水和物	5.0 g
炭酸カルシウム	1.0 g
N-ステアリルマレアミン酸ナトリウム塩	2.0 g
ビロリン酸二水素ナトリウム	1.0 g
グリセリン	2.0 g
粘結剤	1.0 g
香 料	1.2 g
水	10.0 g

特許出願人 協和醸造工業株式会社

代表者 乗田 勝

主添付書類の目録

(1)明細書 / 通
(2)願書副本 / 通

△前記以外の発明者

住所 東京都町田市山崎町3130
氏名 笠置正行

